

511,199

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/088403 A1

(51) 国際特許分類: H01M 10/28, 10/24, 10/34, 4/70, 4/74

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/04592

(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 10 日 (10.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-114997 2002 年 4 月 17 日 (17.04.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市 大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 和泉 陽一 (IZUMI, Yoichi) [JP/JP]; 〒583-0865 大阪府 羽曳野市

羽曳が丘西 1-6-6 2 Osaka (JP). 柿沼 彰 (KAKINUMA, Akira) [JP/JP]; 〒534-0022 大阪府 大阪市 都島区都島中通 3-4-1 5-3 0 3 Osaka (JP). 小柴 信晴 (KOSHIBA, Nobuharu) [JP/JP]; 〒636-0941 奈良県 生駒郡平群町 緑ヶ丘 6-1 4-1 3 Nara (JP).

(74) 代理人: 石井 和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜 2 丁目 3 番 6 号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

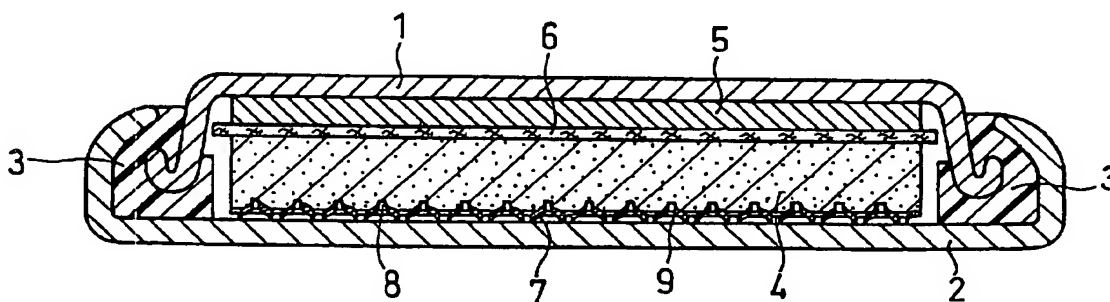
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ALKALINE STORAGE BATTERY

(54) 発明の名称: アルカリ蓄電池



(57) Abstract: A flat alkaline storage battery comprising a low case having an open end and a bottomed end, a sealing plate which closes the opening of the case, an insulating gasket interposed between the case and the sealing plate, positive and negative electrodes housed in the case, a separator interposed between the positive and negative electrodes, and an alkaline electrolyte. Conventional storage batteries have involved the problems that the battery bulges when oxygen electrochemically produced at the positive electrode at the end of charging and when overcharged is consumed not rapidly, and that the contact resistance is liable to increase because the pressing force that causes the battery to be pressed on the case or sealing plate. An alkaline storage battery of the invention is an improvement free of the problems and comprising a spacer jointed to the inner bottom face of the case and having projections which define gas transfer paths distributed two-dimensionally between the inner bottom face of the case and the electrode, and/or a spacer jointed to the inner face of the sealing plate and having projections which define a gas transfer paths distributed two-dimensionally between the inner face of the sealing plate and the electrode.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY



WO 03/088403 A1



(57) 要約:

本発明は、浅底の開口有底ケース、ケースの開口部を塞ぐ封口板、ケースと封口板との間に介在する絶縁性ガスケット、ケース内に收容される正極と負極、正極と負極の間に介在するセパレータおよびアルカリ電解液からなる、扁平形のアルカリ蓄電池に関する。

前記蓄電池では、充電末期および過充電時に正極から電気化学的に発生した、酸素ガスが迅速に消費されない場合には電池が膨れてしまう等の問題や、電極をケースもしくは封口板に押しつける圧力が弱く、接触抵抗が大きくなりやすいという問題があった。

本発明では、前記問題の解決のために、前記蓄電池に、ケースの内底面に接合され、かつ、ケースの内底面と電極との間に２次元状に分布するガス移動経路を形成する突起を有するスペーサ、及び／または、封口板の内面と接合され、かつ、封口板の内面と電極との間に２次元状に分布するガス移動経路を形成する突起を有するスペーサを具備させた。

明 細 書

アルカリ蓄電池

技術分野

本発明は、ニッケル水素蓄電池、ニッケル亜鉛蓄電池、ニッケルカドミウム蓄電池などに代表されるアルカリ蓄電池に関し、特にボタン形もしくはコイン形に代表される扁平形のアルカリ蓄電池に関する。

背景技術

ボタン形、コイン形などの扁平な形状を有するアルカリ蓄電池は、浅底の開口有底ケース、ケースの開口部を塞ぐ封口板、ケースと封口板との間に介在する絶縁性ガスケット、ケース内に收容される正極と負極、正極と負極の間に介在するセパレータおよびアルカリ電解液からなる。正極、負極およびセパレータは、いずれも多孔質であり、水酸化カリウム等を含む電解液を保持している。これにより円滑な電気化学反応が可能となる。

正極は、芯材とそれに充填された水酸化ニッケルからなり、正極芯材には多孔質な焼結ニッケル、金属発泡体等が用いられる。負極は、芯材とそれに塗着もしくは充填されたカドミウム、亜鉛、水素吸蔵合金等からなり、負極芯材にはパンチングメタル、金属発泡体等が用いられる。

アルカリ蓄電池においては、充電末期および過充電時に、正極から酸素ガスが電気化学的に発生し、その酸素ガスは負極で還元されて水に戻る。ニッケル水素蓄電池においては、充電末期および過充電時に、負極から水素も発生し、この水素ガスは負極において化学的に吸収される。これらのガスの消費が迅速に行われない場合には、電池内圧が高くなり、

電池が膨れてしまう。特にボタン形、コイン形などの扁平な形状を有するアルカリ蓄電池においては、電池の厚さが増加しやすい。

正極と隣接するケースの内底面もしくは封口板の内面の近傍においては、発生した酸素ガスが滞留して、電解液を移動せしめ、電解液の偏在を引き起こす。その結果、円滑な電気化学反応が阻害され、充電効率が低下する。充電終了後にも電解液の偏在が解消されない場合には、充電終了直後から比較的短時間のうちに放電を開始しても、所定の放電容量を得ることが困難になる。

このように、アルカリ蓄電池の内部におけるガスの消費速度は、電池寸法と電気化学特性に甚大な影響を及ぼす。

そこで、ガスの消費速度を可能な限り速めることが重要となる。ガス消費を迅速に行わせるための提案として以下が挙げられる。

特表 2000-507386 号公報は、バイポーラ電極の芯材の少なくとも一つの面に溝を設けることを提案している。

特開 2001-250579 号公報は、封口板の内面に隣接する負極面に凹部を設けること、正極の電池ケースの内底面との隣接部分に活物質を担持しない芯材部分を設けることを提案している。

ボタン形、コイン形などの扁平な形状を有するアルカリ蓄電池では、電極とケースの内底面もしくは封口板の内面との接触抵抗を低くすることも極めて重要である。これらの電池においては、捲回型極板群を有する円筒形電池と比較して、電極をケースもしくは封口板に押しつける圧力が弱く、接触抵抗が大きくなりやすい。このことは導電性に乏しい水酸化ニッケルなどを活物質に用いる正極にとっては特に深刻である。

電極芯材とケースもしくは封口板とを集電リードを介して接続することにより、接触抵抗を低減することも考えられる。しかし、その場合、電池構造が複雑になり、コストの上昇を招くことになる。また、ガスケ

ットを取り付ける場合、正極および負極は、ガスケットの内側に収まるように正確に位置決めされなければならない。しかしながら、集電リードの存在が電極の位置決めを困難にすることから、大量生産において不良発生率が上昇したり、生産スピードが低下したりする。

特開 2 0 0 1 - 2 5 0 5 7 9 号公報が提案するように、正極の電池ケースの内底面との隣接部分に活物質を担持しない芯材部分を設ける場合、正極と電池ケースとの接触抵抗は比較的強く抑えられるが、十分に低いとはいえない。しかも、このような正極を得るには、芯材の片面から活物質が充填され、他方の面には活物質が達しないことが必要である。従って、活物質の充填量の変動しやすく、その制御に多大な労力を必要とする。

発明の開示

本発明は、充電末期および過充電時における電池の内圧上昇による寸法変化と、電解液の偏在による電気化学特性の劣化を抑制することを目的とする。また、本発明は、電極とケースもしくは封口板との接触抵抗を低減することを目的とする。また、本発明は、電気化学特性に優れ、内部抵抗の小さいアルカリ蓄電池を低コストで提供することを目的とする。

すなわち、本発明は、〔a〕浅底の開口有底ケース、〔b〕前記ケースの開口を塞ぐ封口板、〔c〕前記ケースの内底面に隣接する第 1 電極、〔d〕前記封口板の内面に隣接する第 2 電極、〔e〕前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に介在するセパレータ、〔f〕アルカリ電解液、ならびに（g 1）前記ケースの内底面に接合され、かつ、前記ケースの内底面と前記第 1 電極との間に 2 次元状に分布するガス移動経路を形成する導電性集電板、および（g 2）前記封口板の内面と接合され、かつ、前

記封口板の内面と前記第 2 電極との間に 2 次元状に分布するガス移動経路を形成する導電性集電板よりなる群から選択される少なくとも 1 つの集電板〔g〕を具備するアルカリ蓄電池に関する。

本発明は、また、〔a〕浅底の開口有底ケース、〔b〕前記ケースの開口を塞ぐ封口板、〔c〕前記ケースの内底面に隣接する第 1 電極、

〔d〕前記封口板の内面に隣接する第 2 電極、〔e〕前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に介在するセパレータ、〔f〕アルカリ電解液、ならびに（g 1）前記ケースの内底面に接合され、かつ、前記ケースの内底面と前記第 1 電極との間に 2 次元状に分布するガス移動経路を形成する少なくとも一つの突起を有する少なくとも一つのスペーサ、および／または、（g 2）前記封口板の内面と接合され、かつ、前記封口板の内面と前記第 2 電極との間に 2 次元状に分布するガス移動経路を形成する少なくとも一つの突起を有する少なくとも一つのスペーサを具備するアルカリ蓄電池に関する。

本発明は、また、〔a〕浅底の開口有底ケース、〔b〕前記ケースの開口を塞ぐ封口板、〔c〕前記ケースの内底面に隣接する第 1 電極、

〔d〕前記封口板の内面に隣接する第 2 電極、〔e〕前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に介在するセパレータ、〔f〕アルカリ電解液、ならびに（g 1）前記ケースの内底面に接合され、かつ、前記ケースの内底面と前記第 1 電極との間に間隙を形成する導電性集電板、および

（g 2）前記封口板の内面と接合され、かつ、前記封口板の内面と前記第 2 電極との間に間隙を形成する導電性集電板よりなる群から選択される少なくとも一つの集電板〔g〕を具備するアルカリ蓄電池に関する。

なお、前記ケースの内底面と前記第 1 電極との間の間隙もしくは前記封口板の内面と前記第 2 電極との間の間隙には、電解液が満たされていてもよいが、これらの間隙は、電解液以外の電池構成材料が存在しない

空間であることを要する。

前記第 1 電極および前記第 2 電極の一方は、パンチングメタルからなる芯材を有する負極であることが好ましい。

本発明は、前記第 1 電極および前記第 2 電極の一方が、水素吸蔵合金または亜鉛を含む負極である場合に特に有効である。

本発明は、例えば、以下の態様を全て含む。

(i) 〔a〕浅底の開口有底ケース、〔b〕前記ケースの開口を塞ぐ封口板、〔c〕前記ケースの内底面に隣接する正極、〔d〕前記封口板の内面に隣接する負極、〔e〕前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、〔f〕アルカリ電解液、ならびに〔g〕前記ケースの内底面に接合され、かつ、前記ケースの内底面と前記正極との間に 2 次元状に分布するガス移動経路を形成する少なくとも 1 つの正極集電板を具備するアルカリ蓄電池。

(ii) 〔a〕浅底の開口有底ケース、〔b〕前記ケースの開口を塞ぐ封口板、〔c〕前記ケースの内底面に隣接する正極、〔d〕前記封口板の内面に隣接する負極、〔e〕前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、〔f〕アルカリ電解液、ならびに〔g〕前記封口板の内面と接合され、かつ、前記封口板の内面と前記負極との間に 2 次元状に分布するガス移動経路を形成する少なくとも 1 つの負極集電板を具備するアルカリ蓄電池。

(iii) 〔a〕浅底の開口有底ケース、〔b〕前記ケースの開口を塞ぐ封口板、〔c〕前記ケースの内底面に隣接する負極、〔d〕前記封口板の内面に隣接する正極、〔e〕前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、〔f〕アルカリ電解液、ならびに〔g〕前記ケースの内底面に接合され、かつ、前記ケースの内底面と前記負極との間に 2 次元状に分布するガス移動経路を形成する少なくとも 1 つの負極集電板を具備する

アルカリ蓄電池。

(iv) 〔a〕浅底の開口有底ケース、〔b〕前記ケースの開口を塞ぐ封口板、〔c〕前記ケースの内底面に隣接する負極、〔d〕前記封口板の内面に隣接する正極、〔e〕前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、〔f〕アルカリ電解液、ならびに (g 2) 前記封口板の内面と接合され、かつ、前記封口板の内面と前記正極との間に2次元状に分布するガス移動経路を形成する少なくとも1つの正極集電板を具備するアルカリ蓄電池。

(v) 〔a〕浅底の開口有底ケース、〔b〕前記ケースの開口を塞ぐ封口板、〔c〕前記ケースの内底面に隣接する正極、〔d〕前記封口板の内面に隣接する負極、〔e〕前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、〔f〕アルカリ電解液、(g 1) 前記ケースの内底面に接合され、かつ、前記ケースの内底面と前記正極との間に2次元状に分布するガス移動経路を形成する少なくとも1つの正極集電板、ならびに

(g 2) 前記封口板の内面と接合され、かつ、前記封口板の内面と前記負極との間に2次元状に分布するガス移動経路を形成する少なくとも1つの負極集電板を具備するアルカリ蓄電池。

(vi) 〔a〕浅底の開口有底ケース、〔b〕前記ケースの開口を塞ぐ封口板、〔c〕前記ケースの内底面に隣接する負極、〔d〕前記封口板の内面に隣接する正極、〔e〕前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、〔f〕アルカリ電解液、(g 1) 前記ケースの内底面に接合され、かつ、前記ケースの内底面と前記負極との間に2次元状に分布するガス移動経路を形成する少なくとも1つの負極集電板、ならびに

(g 2) 前記封口板の内面と接合され、かつ、前記封口板の内面と前記正極との間に2次元状に分布するガス移動経路を形成する少なくとも1つの正極集電板を具備するアルカリ蓄電池。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明のアルカリ蓄電池の一例であるコイン形密閉電池の縦断面図である。

図 2 は、本発明のアルカリ蓄電池に使用する集電板の一例の斜視図である。

図 3 は、本発明のアルカリ蓄電池に使用する集電板の別の一例の斜視図である。

図 4 は、本発明のアルカリ蓄電池に使用する集電板の更に別の一例の斜視図である。

図 5 は、本発明のアルカリ蓄電池に使用する集電板の一例の上面の拡大写真である。

図 6 は、図 5 の導電性集電板の断面の拡大写真である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のアルカリ蓄電池は、〔a〕浅底の開口有底ケース、〔b〕前記ケースの開口を塞ぐ封口板、〔c〕前記ケースの内底面に隣接する第 1 電極、〔d〕前記封口板の内面に隣接する第 2 電極、〔e〕前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に介在するセパレータおよび〔f〕アルカリ電解液を具備する。

浅底の開口有底ケースとは、ボタン形、コイン形に代表される扁平形の電池に用いられる開口有底ケースであり、ケースの開口直径は、一般にケースの厚さ（高さ）の 1.4 倍～70 倍である。ここで、開口直径とは、開口が円形の場合にはその直径、開口が楕円形もしくは略楕円形の場合にはその短径、開口が長方形の場合にはその短辺を意味するものとする。

本発明のアルカリ蓄電池は、さらに、（g 1）前記ケースの内底面に接合され、かつ、前記ケースの内底面と前記第 1 電極との間に 2 次元状に分布するガス移動経路を形成する導電性集電板、および／または、

（g 2）前記封口板の内面と接合され、かつ、前記封口板の内面と前記第 2 電極との間に 2 次元状に分布するガス移動経路を形成する導電性集電板を具備する。

このような電池では、電極とケースの内底面との間、および／または、電極と封口板の内面との間には、電解液以外の電池構成材料が存在しない空間が存在する。従って、電極から発生したガスは、迅速に移動することから、充電末期や過充電時に正極から発生した酸素ガスは正極周縁部を經由して負極に達し、還元されて水に戻る。これにより電池内圧が異常に高くなることを防止できる。また、ケースの内底面と電極との間および／または封口板の内面と電極との間に、酸素ガスまたは水素ガスが滞留して、電解液が偏在することを防止できる。

このような利点を十分に活かすためには、ケースの内底面または封口板の内面と平行に配することのできる板状の電極を用いることが好ましい。

ガス移動経路は、ケースの内底面全体または封口板の内面全体の 50 ～ 100 % の面積にわたり分布していることが好ましい。

ここで、導電性集電板には、連通した空隙を有する導電性多孔体からなる集電板（以下、集電板 A という）、複数の突起を有する導電性シート（以下、集電板 B という）などを用いることができる。連通した空隙を有する導電性多孔体には、発泡ニッケルのシート、エキスパンドメタル等が含まれる。複数の突起を有する導電性シートは、複数の孔を有してもよい。複数の突起を有する導電性シートは、複数の突起を有するネットでもよい。

集電板の材質には、ニッケル、ステンレス、鉄、銅等の金属を用いることができ、炭素を用いることもできる。また、ニッケルメッキを施した鉄等を用いることもできる。

集電板 A、B は、板状、シート状もしくはネット状であるため、ケースの内底面のほぼ全体または封口板の内面のほぼ全体にわたり接合することができる。従って、電極と電池ケースとの間または電極と封口板との間の接触抵抗は、飛躍的に低減される。また、集電板 A、B は、ケースの内底面のほぼ全体または封口板の内面のほぼ全体にわたり位置し得る形状を有する。そのため、集電板の上に電極を固定する際に、電極の位置決めを正確に行うことができる。従って、大量生産において不良発生率が上昇したり、生産スピードが低下したりすることがない。

集電板 A、B は、電極芯材の一部ではないため、特開 2 0 0 1 - 2 5 0 5 7 9 号公報が提案するように、正極の電池ケースの内底面との隣接部分に活物質を担持しない芯材部分を設ける必要がない。従って、電極芯材への活物質の充填量が大きく変動することがなく、充填量の制御に多大なる労力を必要とすることもない。

突起を含めた集電板 B の見かけ厚さは、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。集電板 B の見かけ厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満になると、その分、ガス移動経路が少なくなるため、電解液の偏在を抑制する効果が小さくなる。

電解液の偏在を抑制する効果を十分に確保するには、第 1 電極とケースの内底面との距離または第 2 電極と封口板の内面との距離は $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

突起を含めた集電板 B の見かけ厚さは、それに隣接する電極の厚さの $1/3$ 以下であることが好ましい。集電板 B の見かけ厚さが電極の厚さの $1/3$ をこえると、電池のエネルギー密度が小さくなってしまう。

集電板Bの複数の突起の先端部は、それに隣接する電極に埋没していることが好ましい。このような構造によれば、電極と電池ケースとの間または電極と封口板との間の接触抵抗は、さらに大きく低減される。電極と電池ケースとの間または電極と封口板との間の接触抵抗を効果的に低減するには、電極に埋没している集電板Bの突起の先端部の長さを、突起を含めた集電板Bの見かけ厚さの10%以上とすることが好ましい。電極に埋没する先端部の長さが集電板の見かけ厚さの10%以上であれば、ほぼ同程度に接触抵抗を低減できる。

集電板Bには、例えば、片側または両側からの穿孔により変形した金属シートからなり、複数の孔および前記孔周囲に形成されたバリを有する集電板（以下、集電板Cという）を用いることができる。

集電板Cに用いる金属シートの肉厚は、10～100 μm 、さらには20～50 μm が好適である。金属シートを片側または両側から穿孔すると、金属シートに形成された孔周囲には、同時にバリが形成される。なお、金属シートには、金属箔、金属板などが含まれる。

集電板Bのバリを含めた見かけ厚さは、金属シートの肉厚の2倍以上であることが好ましい。集電板Bの見かけ厚さが金属シートの肉厚の2倍未満では、十分なガス移動経路を設けることや、電極にバリを十分に埋没させることが困難になる。

金属シートに設ける孔の形状は限定されないが、円形、三角形または四角形の孔を設けることができる。これらのうちでは、加工が容易であることから、円形または四角形の孔が好ましく、特に円形が好ましい。孔の大きさも特に限定されないが、一つあたりの孔の面積は0.02～3 mm^2 であることが好ましい。円形の孔の場合には、孔の半径は0.08～1 mm であることが好ましい。

集電板Cにおいて、互いに最近接する孔は、それぞれ反対側からの穿

孔により形成されており、それらの孔周囲に形成されたバリが相互に反対側を向いていることが好ましい。また、互いに最近接する孔の中心間距離は、0.3 mm以上5 mm以下であることが好ましい。

穿孔により変形する前の金属シートには、波状、千鳥状などの凹凸を形成することができる。凹凸はエンボス加工により設けることができる。凹凸を有する金属シートに穿孔して、複数の孔を設ける場合、集電体Cの見かけ厚さは、金属シートの肉厚と、凹凸による厚さの増加と、バリによる厚さの増加との合計となる。

図1に、本発明の一実施形態に係るコイン形のアルカリ蓄電池の縦断面図を示す。このアルカリ蓄電池は、浅底の開口有底ケース2、ケース2の開口部を塞ぐ封口板1、ケース2の内底面に隣接する正極4、封口板1の内面に隣接するパンチングメタルを芯材とする負極5、正極4と負極5との間に介在するセパレータ6、ならびにアルカリ電解液を具備する。

ケース2の内底面には、複数の突起8を有するネット状の導電性シート7が導電性集電板として接合されている。突起8の先端部は、隣接する正極4に埋没している。導電性シート7は、ケース2と正極4との間を電氣的に接続するとともに、ケース2の内底面と正極4との間に2次元状に分布するガス移動経路9を形成している。導電性シート7とケース2の内底面との接合は溶接により行うことが好ましい。

次に、集電体Cを図2～4に例示する。

図2は、円形の金属シートからなる集電板20の一例である。金属シート21には両側からの穿孔により、複数の四角形の孔22が形成されている。孔22の周囲には4つの尖ったバリ23a、bが形成されている。

図3は、円形の金属シートからなる集電板30の別の一例である。金

属シート 3 1 には両側からの穿孔により、複数の三角形の孔 3 2 が形成されている。孔 3 2 の周囲には 1 つの尖ったバリ 3 3 a、b が形成されている。

図 4 は、円形の金属シートからなる集電板 4 0 のさらに別の一例である。金属シート 4 1 には両側からの穿孔により、複数の円形の孔 4 2 が形成されている。孔 4 2 の周囲には複数の尖ったバリ 4 3 a、b が形成されている。

一方を向いて突出するバリ 2 3 a、3 3 a、4 3 a の先端部は、電極に埋没させることができる。他方を向いて突出するバリ 2 3 b、3 3 b、4 3 b は、電池ケースの内底面または封口板の内面と溶接される。ガス移動経路を十分に確保する観点からは、バリを、図 2 ～ 4 に示されるように交互に反対側を向くように形成することが好ましい。

本発明は、負極が水素吸蔵合金または亜鉛からなる場合に特に有効である。水素吸蔵合金からなる負極では、水素ガスが発生することから、また、亜鉛からなる負極は、酸素ガスの吸収速度が遅いことから、ガス移動経路を負極側にも設けることが好ましい。ただし、負極がカドミウムからなる場合にも本発明が有効であることに変わりはない。

本発明は、負極芯材がパンチングメタルからなる場合に特に有効である。このような負極は、一般に高密度になることから、その内部における液枯れが起こりやすいが、負極にガス移動経路が隣接する場合、電解液の偏在が解消され、液枯れが起こりにくくなるからである。芯材としてパンチングメタルを用いた負極は、安価であり、品質の変動が小さいことから、量産にも適している。

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例 1

(i) 正極の作製

正極活物質として、CoおよびZnを含有する水酸化ニッケルを用いた。この活物質100重量部に対し、水酸化コバルトを10重量部添加し、適量の水を加えて混合した。得られた混合物を厚さ1.2mmの発泡ニッケル基板の細孔内に充填した。これを乾燥、圧延したのち、直径9.2mmの円形に切断し、正極とした。得られた正極の厚さは約0.78mmであった。正極の理論容量（水酸化ニッケル中のニッケル全てが一電子反応したときの容量）は30mAhとした。

(ii) 負極の作製

負極材料として、公知のAB₅型の水素吸蔵合金

(MmNi_{3.55}Co_{0.75}Al_{0.3}Mn_{0.4}: Mmはミッシュメタル)を用いた。この合金を平均粒径35 μ mに粉碎した後、KOH水溶液で処理した。処理後の合金粉末100重量部に、結着剤（スチレン-ブタジエンゴム）を0.7重量部、カルボキシメチルセルロースを0.15重量部、および適量の水を加えて混合した。得られた混合物をニッケルメッキを施した厚さ60 μ mのパンチングメタル基板（穿孔金属板）に塗着した。これを乾燥、圧延したのち直径9.2mmの円形に切断し、負極とした。得られた負極の厚さは約0.47mmであった。負極の容量は正極のそれよりも大きくし、電池容量を正極規制とした。

(iii) 集電板の作製

厚さ30 μ mのニッケルシートを、上下に配置され、四角錐型針状突起を表面に持つロール間を通過させた。四角錐型針状突起は、交互に反対方向にニッケルシートを貫通し、四角形の孔と、同時にバリを形成した。複数の孔およびその周囲に形成されたバリを有するニッケル板を、直径約9mmの円形に切断し、図2に示したのと同様の集電板を得た。

得られた集電板のバリを含む見かけ厚さは約 $350\text{ }\mu\text{m}$ であり、互いに最近接する孔の中心間距離は 0.7 mm であり、1つあたりの孔の面積は約 0.04 mm^2 であった。

(iv) 電池の組み立て

セパレータには、親水化処理を施したポリプロピレン製不織布を用い、電解液には、約 7 mol/L の水酸化カリウムおよび約 1 mol/L の水酸化リチウムを溶解させた水溶液を用いた。

封口板の内面に負極を設置し、負極上にセパレータを設置し、封口板の周縁部にガスケットを取り付けた。封口板内に電解液を注液し、セパレータ上に正極を設置した。次いで、予め集電板を内底面（直径約 12 mm の円形）に溶接した開口有底ケースを正極上から被せた。ケースの開口端部を封口板の周縁部に配されたガスケットにかしめて、ケースを封口した。その結果、直径約 12.5 mm のコイン形のニッケル水素蓄電池Aが完成した。電池Aの高さは約 2.1 mm であった。

(v) 電池の検査および評価

[検査]

電池Aを6個作製した。このうち3個の電池Aを切断して、それらの断面構造を観察したところ、集電板のバリを含む見かけ厚さは約 $250\text{ }\mu\text{m}$ であった。電池Aを作製する前には、集電板の見かけ厚さは約 $350\text{ }\mu\text{m}$ であったが、電池の封口時に集電板がケースと正極で押圧され、バリの端部が変形していた。集電板のバリの先端部は、約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の深さまで正極に埋没していた。正極とケースとの間には、芯材や活物質などが存在しない間隙が認められた。

[評価]

残りの3個の電池Aを用いて、電気化学特性を評価した。

雰囲気温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ において、各電池を 3 mA で 15 時間充電し、 1 時

間の休止の後、6 mAで終止電圧1 Vまで放電させる充放電サイクルを5サイクル繰り返した。5サイクル目の平均放電容量 (C_{6mA}) は28 mA h、すなわち正極利用率 (U_{6mA-R}) は93%であった。

充放電を5サイクル実施した後の電池高さの電池作製直後と比較した増加量 (Δh_{5th}) は、約50 μm であった。

充放電を5サイクル実施した後の内部インピーダンス (I_{5th}) は1 kHzにおいて約1 Ω であった。

次いで、これらの電池Aを雰囲気温度20℃において3 mAで15時間充電し、1時間の休止の後、30 mAで終止電圧1 Vまで放電させた。このときの平均放電容量 (C_{30mA}) は23 mA hであった。

次に、雰囲気温度20℃において、各電池を30 mAで1.2時間充電し、30 mAで終止電圧1 Vまで放電させる充放電サイクルを300サイクル繰り返した。300サイクル目の平均放電容量 ($C_{20mA-300th}$) は20 mA hであった。

充放電を300サイクル実施した後の電池高さは、サイクル寿命試験前と比較して、ほとんど変化していなかった。

充放電を300サイクル実施した後の内部インピーダンス (I_{300th}) は1 kHzにおいて約1.5 Ω であった。

なお、本実施例では、集電板を一つしか使用していないが、集電板の数には制限はなく、複数の集電板を用いても本発明の効果は失われない。

比較例 1

実施例1で用いた集電板を用いなかったこと以外、実施例1と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池Bを作製した。電池Bの高さは約1.9 mmであった。

電池Bの電気化学特性を実施例1と同様に評価した。

電池 B の 6 mA 放電による 5 サイクル目の平均放電容量 (C_{6mA}) は 21 mA h、すなわち正極利用率 (U_{6mA-R}) は 70 % であった。

充放電を 5 サイクル実施した後の電池高さの電池作製直後と比較した増加量 (Δh_{5th}) は、150 μm であった。

充放電を 5 サイクル実施した後の内部インピーダンス (I_{5th}) は 1 kHz において約 2 Ω であった。

次いで、電池 B を雰囲気温度 20 $^{\circ}C$ において 3 mA で 15 時間充電し、1 時間の休止の後、30 mA で終止電圧 1 V まで放電させた。このときの平均放電容量 (C_{30mA}) は 13 mA h であった。

以上の結果は、電池 A の放電容量、高率放電特性および内部インピーダンスが、電池 B に比べて格段に優れていることを示している。

次に、雰囲気温度 20 $^{\circ}C$ において、各電池を 30 mA で 1.2 時間充電し、30 mA で終止電圧 1 V まで放電させる充放電サイクルを 300 サイクル繰り返した。その結果、300 サイクル目の平均放電容量 ($C_{20mA-300th}$) は 5 mA h であった。

充放電を 300 サイクル実施した後の電池の高さは、サイクル寿命試験前と比較して、約 200 μm 増加していた。

充放電を 300 サイクル実施した後の内部インピーダンス (I_{300th}) は 1 kHz において約 5 Ω であった。

以上の結果は、電池 A のサイクル寿命特性が、電池 B に比べて格段に優れていることを示している。

実施例 2

封口時に電池に与える圧力を変化させることで、集電板のバリを含めた見かけ厚さに対する正極に埋没するバリの先端部の長さの割合 (D_R) を変化させたこと以外、実施例 1 と同様にしてコイン形のニッケル水素

蓄電池 C-1、C-2 を作製し、それらの 6 mA 放電による平均放電容量 (C_{6mA})、30 mA 放電による平均放電容量 (C_{30mA}) および 5 サイクルの充放電後の内部インピーダンス (I_{5th}) を評価した。その結果を表 1 に示す。

表 1

電池	D_R (%)	$I_{5th}(\Omega)$	C_{6mA} (mAh)	C_{30mA} (mAh)
C-1	0	2	25	15
C-2	10	1	28	23
A	20	1	28	23

表 1 から、集電板のバリを含めた見かけ厚さに対する正極に埋没するバリの先端部の長さの割合が 10 % 以上で、良好な結果が得られることがわかる。

実施例 3

ケースの内底面と正極との距離 (D_{p-c}) を変化させたこと以外、実施例 1 と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池 D-1、D-2 および D-3 を作製した。ここでは、ケースの内底面と正極との距離を変化させるために、集電板の作製において、厚さ 30 μm のニッケル板に形成されるバリの寸法を変化させた。バリの寸法は、上下に配置されたロールの四角錐型針状突起の寸法を変化させることで制御した。電池 D-1 ~ D-3 の 6 mA 放電による平均放電容量 (C_{6mA})、30 mA 放電による平均放電容量 (C_{30mA})、5 サイクルの充放電後の内部インピーダンス (I_{5th}) および電池高さ増加量 (Δh_{5th}) を実施例 1 と同様に評価した。その結果を表 2 に示す。

表 2

電池	D_{p-c} (μm)	I_{5th} (Ω)	C_{6mA} (mAh)	C_{30mA} (mAh)	Δh_{5th}
D-1	50	2	22	14	120
D-2	100	1.2	26	19	80
D-3	150	1	26	21	60
A	200	1	28	23	50

表 2 に示したように、ケース内底面と正極との距離が $100 \mu m$ より小さい場合には、放電容量が顕著に減少し、電池の膨れ、すなわち電池高さの増加量が大きくなる傾向があった。この結果より、本発明の効果を十分に発揮させるためには、ケース内底面と正極との距離は $100 \mu m$ 以上であることが望ましいことがわかる。

ケース内底面と正極との距離を $100 \mu m$ 以上とするためには、パリを含む見かけ厚さが $100 \mu m$ 以上の集電板を用いる必要があるが、集電板の見かけ厚さが厚すぎると、電池内部の空間を浪費することとなり、電池容量が少なくなり、エネルギー密度が低下する。エネルギー密度の観点からは、集電板の見かけ厚さを、それと隣接する電極（本実施例においては正極）の厚さの $1/3$ 以下とすることが好適であった。

実施例 4

集電板の材質として、ニッケル板の代わりにステンレス鋼板またはニッケルメッキ鋼板を用いたこと以外、実施例 1 と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池 E-1、E-2 を作製し、それらの $6 mA$ 放電による平均放電容量 (C_{6mA})、 $30 mA$ 放電による平均放電容量 (C_{30mA}) および 5 サイクルの充放電後の内部インピーダンス (I_{5th}) を評価した。その結果を表 3 に示す。

表 3

電池	集電板	$D_R(\%)$	$I_{5th}(\Omega)$	$C_{6mA}(mAh)$	$C_{30mA}(mAh)$
E-1	ステンレス鋼	10	1	28	23
E-2	ニッケルメッキ鋼	10	1	28	23
A	ニッケル	10	1	28	23

表 3 の結果から、いずれの材質からなる集電板を用いても、ケースと電極との間の集電性の改善およびガス移動の容易化の効果が発揮され、優れた特性の電池が得られることがわかる。

実施例 5

集電板の見かけ厚さを変化させたこと以外、実施例 1 と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池 F-1、F-2、F-3 および F-4 を作製した。ここでは、集電板の見かけ厚さを変化させるために、集電板の作製において、厚さ $30\mu m$ のニッケル板に形成されるバリの寸法を変化させた。バリの寸法は、上下に配置されたロールの四角錐型針状突起の寸法を変化させることで制御した。

また、片側のみからニッケル板を穿孔して作製された集電板を用いたこと以外、実施例 1 と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池 F-5 を作製した。電池 F-5 の集電板のバリの形状や孔の形状は実施例 1 と同様とした。

また、波形（リブと溝との高低差は $200\mu m$ ）に加工されたニッケル板を両側から穿孔して作製された集電板を用いたこと以外、実施例 1 と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池 F-6 を作製した。電池 F-6 の集電板のバリの形状や孔の形状は実施例 1 と同様とした。

ここで、電池 F-6 に用いた集電板 50 の上面の拡大写真を図 5 に示す。また、集電板 50 の断面の拡大写真を図 6 に示す。

図 5 において紙面上向きの穿孔により形成された孔 A 5 1 および紙面下向きの穿孔により形成された孔 B 5 2 の周囲には、それぞれ図 6 に示すようにバリ 5 3 が形成されている。孔 A 5 1 同士の間隔および孔 B 5 2 同士の間隔は、それぞれ約 0.7 mm である。

また、集電板として発泡ニッケル（厚さ 250 μ m、空隙率 98 体積 %）を用いたこと以外、実施例 1 と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池 F-7 を作製した。

また、集電板としてニッケル製のエキスパンドメタル（見かけ厚さ 250 μ m）を用いたこと以外、実施例 1 と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池 F-8 を作製した。

電池 F-1 ~ F-8 の 6 mA 放電による平均放電容量（ C_{6mA} ）および 30 mA 放電による平均放電容量（ C_{30mA} ）を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 4 に示す。

表 4

電池	見かけ厚さ (μ m)	集電板	波形加工	穿孔方向	C_{6mA} (mAh)	C_{30mA} (mAh)
F-1	50	穿孔板	なし	両側	26	20
F-2	100	穿孔板	なし	両側	27	22
F-3	150	穿孔板	なし	両側	27	22
F-4	200	穿孔板	なし	両側	28	23
F-5	250	穿孔板	なし	片側	28	21
F-6	250	穿孔板	あり	両側	30	25
F-7	250	発泡ニッケル	なし	—	27	22
F-8	250	エキスパンドメタル	なし	—	26	20
A	250	穿孔板	なし	両側	28	23

表 4 に示すように、集電板の見かけ厚さがニッケル板の肉厚（30 μ m）の 2 倍未満である電池 F-1 においては、若干、容量が小さくなった。これより集電板の見かけ厚さは、加工前の金属シートの肉厚の 2 倍以上が好ましいことがわかる。また、ニッケル板が波形に加工されている電池 F-6 においては、特に優れた結果が得られている。また、片

側のみからニッケル板を穿孔して作製された集電板を用いた電池 F-5 においても、良好な結果が得られている。さらに、集電板として発泡ニッケルやエキスパンドメタルを用いた電池 F-7、F-8 においても良好な結果が得られている。

実施例 6

ニッケル板に設ける孔の形状を変化させたこと以外、実施例 1 と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池 G-1 および G-2 を作製した。ここでは、四角錐型針状突起を表面に持つロールの代わりに、三角錐型または円錐型針状突起を表面に持つロールを用いて孔の形状を変化させ、図 3 または 4 に示したのと同様の集電板を作製した。どちらの集電板においても、互いに最近接する孔の中心間距離は 0.7 mm、1 つあたりの孔の面積は約 0.04 mm² とした。

電池 G-1 および G-2 の 6 mA 放電による平均放電容量 (C_{6mA}) および 30 mA 放電による平均放電容量 (C_{30mA}) を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 5 に示す。

表 5

電池	孔の形状	穿孔方向	C_{6mA} (mAh)	C_{30mA} (mAh)
G-1	丸形	両側	28	23
G-2	三角形	両側	27	22
A	四角形	両側	28	23

いずれの電池においても優れた結果が得られており、本発明の効果が発揮されている。なお、孔の形状は均一である必要はなく、異なる形状の孔が混在している場合にも優れた結果が得られると考えられる。

実施例 7

負極材料としてカドミウム化合物または亜鉛化合物を用いたこと以外、実施例 1 と同様にしてコイン形のアルカリ蓄電池 H-1 および H-2 を作製した。ただし、負極材料として亜鉛化合物を用いる場合には、銅製の負極芯材を用い、セパレータには親水化処理を施したポリプロピレン微多孔膜を用いた。電池 H-1 および H-2 の 6 mA 放電による正極利用率 (U_{6mA-R})、30 mA 放電による正極利用率 (U_{30mA-R}) および 5 サイクルの充放電後の内部インピーダンス (I_{5th}) を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 6 に示す。

表 6

電池	負極材料	$I_{5th}(\Omega)$	U_{6mA-R}	U_{30mA-R}
H-1	カドミウム	1	93	79
H-2	亜鉛	1	93	75
A	水素吸蔵合金	1	93	77

いずれの電池においても優れた結果が得られており、アルカリ蓄電池がニッケルカドミウム蓄電池やニッケル亜鉛蓄電池である場合にも、本発明の効果が発揮されている。

実施例 8

次に、封口板の内面と負極との間に集電板を介在させた場合について説明する。

(i) 集電板の作製

実施例 1 とほぼ同様の方法で集電板を作製した。具体的には、厚さ $30\mu m$ のニッケル板を、上下に配置され、四角錐型針状突起を表面に持つロール間を通過させた。四角錐型針状突起は、交互に反対方向にニッケルシートを貫通し、四角形の孔と、同時にバリを形成した。複数の孔およびその周囲に形成されたバリを有するニッケル板を、直径約 9

mmの円形に切断し、図2に示したのと同様の集電板を得た。得られた集電板のバリを含む見かけ厚さは約 $250\text{ }\mu\text{m}$ であり、互いに最近接する孔の中心間距離は 0.7 mm であり、1つあたりの孔の面積は約 0.04 mm^2 であった。

(ii) 電池の組み立て

封口板の内面（直径約 9 mm の円形）に集電板を設置して封口板と集電板とを溶接により接合した。次いで、集電板上に負極を設置し、その上にセパレータを設置し、封口板の周縁部にガスケットを取り付けた。その後、封口板に電解液を注液し、セパレータ上に正極を設置した。その後、開口有底ケースを正極上から被せ、ケースの開口端部を封口板の周縁部に配されたガスケットにかしめることによってケースを封口した。その結果、直径約 12.5 mm のコイン形ニッケル水素蓄電池Jが完成した。電池Jの高さは約 2.0 mm であった。

(iii) 電池の検査および評価

[検査]

電池Jを6個作製した。そのうち3個の電池Jを切断して、それらの断面構造を観察したところ、集電板のバリを含む見かけ厚さは約 $150\text{ }\mu\text{m}$ であった。電池Jを作製する前には、集電板の見かけ厚さは約 $250\text{ }\mu\text{m}$ であったが、電池の封口時に集電板が封口板と負極で押圧され、バリの先端部が変形していた。集電板のバリの先端部は、約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の深さまで負極に埋没していた。負極と封口板との間には、芯材や水素吸蔵合金などが存在しない間隙が認められた。

[評価]

残りの3個の電池Jの電気化学特性を評価した。

雰囲気温度 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ において、各電池を 3 mA で 15 時間充電し、 1 時間の休止の後、 6 mA で終止電圧 1 V まで放電させる充放電サイクルを

5 サイクル繰り返した。5 サイクル目の平均放電容量 (C_{6mA}) は 27 m A h、すなわち正極利用率 (U_{6mA-R}) は 90 % であった。

充放電を 5 サイクル実施した後の電池高さの電池作製直後と比較した増加量 (Δh_{5th}) は、約 50 μ m であった。

充放電を 5 サイクル実施した後の内部インピーダンス (I_{5th}) は 1 k H z において約 1 Ω であった。

次いで、これらの電池 J を雰囲気温度 20 $^{\circ}$ C において 3 m A で 15 時間充電し、1 時間の休止の後、30 m A で終止電圧 1 V まで放電させた。このときの平均放電容量 (C_{30mA}) は 22 m A h であった。

なお、本実施例では、集電板を一つしか使用していないが、集電板の数には制限はなく、複数の集電板を用いても本発明の効果は失われない。

実施例 9

封口時に電池に与える圧力を変化させることで、集電板のバリを含めた見かけ厚さに対する負極に埋没するバリの先端部の長さの割合 (D_R) を変化させたこと以外、実施例 8 と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池 K-1 および K-2 を作製し、それらの 6 m A 放電による平均放電容量 (C_{6mA})、30 m A 放電による平均放電容量 (C_{30mA}) および 5 サイクルの充放電後の内部インピーダンス (I_{5th}) を評価した。その結果を表 7 に示す。

表 7

電池	D_R (%)	I_{5th} (Ω)	C_{6mA} (mAh)	C_{30mA} (mAh)
K-1	0	2	24	24
K-2	10	1	27	22
J	20	1	27	22

表 7 から、集電板のバリを含めた見かけ厚さに対する負極に埋没する

バリの先端部の長さの割合が10%以上で、良好な結果が得られることがわかる。

実施例 10

封口板の内面と負極との距離 (D_{N-C}) を変化させたこと以外、実施例 8 と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池 L-1、L-2 および L-3 を作製した。ここでは、封口板の内面と負極との距離を変化させるために、集電板の作製において、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ のニッケル板に形成されるバリの寸法を変化させた。バリの寸法は、上下に配置されたロールの四角錐型針状突起の寸法を変化させることで制御した。電池 L-1 ~ L-3 の 6 mA 放電による平均放電容量 ($C_{6\text{mA}}$)、 30 mA 放電による平均放電容量 ($C_{30\text{mA}}$)、5 サイクルの充放電後の内部インピーダンス (I_{5th}) および電池高さ増加量 (Δh_{5th}) を実施例 8 と同様に評価した。その結果を表 8 に示す。

表 8

電池	$D_{N-C}(\text{ }\mu\text{m})$	$I_{5th}(\Omega)$	$C_{6\text{mA}}(\text{mAh})$	$C_{30\text{mA}}(\text{mAh})$	Δh_{5th}
L-1	50	2	23	15	150
L-2	70	1.5	25	18	130
L-3	100	1	27	22	70
J	120	1	27	22	50

表 8 に示したように、封口板の内面と負極との距離が $100\text{ }\mu\text{m}$ より小さい場合には、放電容量が顕著に減少し、電池の膨れ、すなわち電池高さの増加量が大きくなる傾向があった。この結果より、本発明の効果を十分に発揮させるためには、封口板の内面と負極との距離は $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが望ましいことがわかる。

封口板の内面と負極との距離を $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上とするためには、バリを含む見かけ厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上の集電板を用いる必要があるが、集

電板の見かけ厚さが厚すぎると、電池内部の空間を浪費することとなり、電池容量が少なくなり、エネルギー密度が低下する。エネルギー密度の観点からは、集電板の見かけ厚さを、それと隣接する電極（本実施例においては負極）の厚さの $1/3$ 以下とすることが好適であった。

実施例 1 1

集電板の材質として、ニッケル板の代わりにステンレス鋼板、ニッケルメッキ鋼板、鋼板または銅板を用いたこと以外、実施例 8 と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池 M-1 ~ M-4 を作製し、それらの 6 mA 放電による平均放電容量 (C_{6mA})、30 mA 放電による平均放電容量 (C_{30mA}) および 5 サイクルの充放電後の内部インピーダンス (I_{5th}) を評価した。結果を表 9 に示す。

表 9

電池	集電板	$D_R(\%)$	$I_{5th}(\Omega)$	$C_{6mA}(mAh)$	$C_{30mA}(mAh)$
M-1	ステンレス鋼	10	1	27	22
M-2	ニッケルメッキ鋼	10	1	27	22
M-3	鋼	10	1	26	21
M-4	銅	10	1	27	22
J	ニッケル	10	1	27	22

表 9 の結果から、いずれの材質からなる集電板を用いても、封口板と電極との間の集電性の改善およびガス移動の容易化の効果が発揮され、優れた特性の電池が得られることがわかる。

実施例 1 2

集電板の見かけ厚さを変化させたこと以外、実施例 8 と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池 N-1、N-2 および N-3 を作製した。ここでは、集電板の見かけ厚さを変化させるために、集電板の作製にお

いて、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ のニッケル板に形成されるバリの寸法を変化させた。バリの寸法は、上下に配置されたロールの四角錐型針状突起の寸法を変化させることで制御した。

また、片側のみからニッケル板を穿孔して作製された集電板を用いたこと以外、実施例 8 と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池 N-4 を作製した。電池 N-4 の集電板のバリの形状や孔の形状は実施例 8 と同様とした。

また、波形（リブと溝との高低差は $100\text{ }\mu\text{m}$ ）に加工されたニッケル板を両側から穿孔して作製された集電板を用いたこと以外、実施例 8 と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池 N-5 を作製した。電池 N-5 の集電板のバリの形状や孔の形状は実施例 8 と同様とした。

また、集電板として発泡ニッケル（厚さ $150\text{ }\mu\text{m}$ 、空隙率 98 体積 %）を用いたこと以外、実施例 8 と同様にしてコイン形のニッケル N-6 を作製した。

また、集電板としてニッケル製のエキスパンドメタル（見かけ厚さ $150\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いたこと以外、実施例 8 と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池 N-7 を作製した。

電池 N-1 ~ N-7 の 6 mA 放電による平均放電容量（ $C_{6\text{mA}}$ ）および 30 mA 放電による平均放電容量（ $C_{30\text{mA}}$ ）を実施例 8 と同様に評価した。結果を表 10 に示す。

表 1 0

電池	見かけ厚さ (μm)	集電板	波形加工	穿孔方向	$C_{6\text{mA}}$ (mAh)	$C_{30\text{mA}}$ (mAh)
N-1	50	穿孔板	なし	両側	25	19
N-2	70	穿孔板	なし	両側	26	21
N-3	100	穿孔板	なし	両側	26	21
N-4	150	穿孔板	なし	片側	27	20
N-5	150	穿孔板	あり	両側	29	24
N-6	150	発泡ニッケル	なし	—	26	21
N-7	150	エキスパンドメタル	なし	—	25	19
J	150	穿孔板	なし	両側	27	22

表 1 0 に示すように、集電板の見かけ厚さがニッケル板の肉厚（30 μm ）の 2 倍未満である電池 N-1 においては、若干、容量が小さくなった。これより集電板の見かけ厚さは、加工前の金属シートの肉厚の 2 倍以上が好ましいことがわかる。また、ニッケル板が波形に加工されている電池 N-5 においては、特に優れた結果が得られている。また、片側のみからニッケル板を穿孔して作製された集電板を用いた電池 N-4 においても、良好な結果が得られている。さらに、集電板として発泡ニッケルやエキスパンドメタルを用いた電池 N-6、N-7 においても良好な結果が得られている。

実施例 1 3

ニッケル板に設ける孔の形状を変化させたこと以外、実施例 8 と同様にしてコイン形のニッケル水素蓄電池 O-1 および O-2 を作製した。ここでは、四角錐型針状突起を表面に持つロールの代わりに、三角錐型または円錐型針状突起を表面に持つロールを用いて孔の形状を変化させ、図 3 または 4 に示したのと同様の集電板を作製した。どちらの集電板においても、互いに最近接する孔の中心間距離は 0.7 mm、1 つあたりの孔の面積は約 0.04 mm² とした。

電池 O-1 および O-2 の 6 mA 放電による平均放電容量 (C_{6mA}) および 30 mA 放電による平均放電容量 (C_{30mA}) を実施例 8 と同様に評価した。結果を表 1 1 に示す。

表 1 1

電池	孔の形状	穿孔方向	C_{6mA} (mAh)	C_{30mA} (mAh)
O-1	丸形	両側	27	22
O-2	三角形	両側	26	21
J	四角形	両側	27	22

いずれの電池においても優れた結果が得られており、本発明の効果が発揮されている。なお、孔の形状は均一である必要はなく、異なる形状の孔が混在している場合にも優れた結果が得られると考えられる。

実施例 1 4

負極材料としてカドミウム化合物または亜鉛化合物を用いたこと以外、実施例 8 と同様にしてコイン形のアルカリ蓄電池 P-1 および P-2 を作製した。ただし、負極材料として亜鉛化合物を用いる場合には、銅製の負極芯材を用い、セパレータには親水化処理を施したポリプロピレン微多孔膜を用いた。電池 P-1 および P-2 の 6 mA 放電による正極利用率 (U_{6mA-R})、30 mA 放電による正極利用率 (U_{30mA-R}) および 5 サイクルの充放電後の内部インピーダンス (I_{5th}) を実施例 8 と同様に評価した。結果を表 1 2 に示す。

表 1 2

電池	負極材料	$I_{5th}(\Omega)$	U_{6mA-R}	U_{30mA-R}
P-1	カドミウム	1	90	75
P-2	亜鉛	1	90	71
J	水素吸蔵合金	1	90	73

いずれの電池においても優れた結果が得られており、アルカリ蓄電池がニッケルカドミウム蓄電池やニッケル亜鉛蓄電池である場合にも、本発明の効果が発揮されている。

実施例 1 5

正極と負極との配置を逆にし、封口板の内面に集電板を溶接したこと以外、実施例 1 と同様にして、電池 Q を作製した。ここでは実施例 1 で用いたのと同じ集電板を用いた。

封口板の内面（直径約 9 mm の円形）に集電板を設置して封口板と集電板とを溶接により接合した。次いで、集電板上に正極を設置し、その上にセパレータを設置し、封口板の周縁部にガスケットを取り付けた。その後、封口板に電解液を注液し、セパレータ上に負極を設置した。その後、開口有底ケースを負極上から被せ、ケースの開口端部を封口板の周縁部に配されたガスケットにかしめることによってケースを封口した。その結果、直径約 12.5 mm のコイン形ニッケル水素蓄電池 Q が完成した。電池 Q の高さは約 2.1 mm であった。

電池 Q を電池 A と同様に評価した。その結果、内部インピーダンスは $1\ \Omega$ 、放電電流 6 mA における正極利用率は 93%、放電電流 30 mA における放電容量は 23 mAh であった。この結果は、正極と負極の配置に依存することなく、本発明の効果が発揮されることを示している。

実施例 1 6

実施例 8 と同様に封口板の内面と負極との間にも集電板を介在させたこと以外、実施例 1 と同様にして、電池 R を作製した。ここでは、封口板の内面（直径約 9 mm の円形）に、実施例 8 と同じ集電板を設置して封口板と集電板とを溶接により接合した。次いで、集電板上に負極を設

置し、その上にセパレータを設置し、封口板の周縁部にガスケットを取り付けた。その後、封口板に電解液を注液し、セパレータ上に正極を設置した。その後、集電板を予め内底面（直径約 12 mm の円形）に溶接しておいた開口有底ケースを正極上から被せ、ケースの開口端部を封口板周縁部に配されたガスケットにかしめることによってケースを封口した。その結果、直径約 12.5 mm のコイン形ニッケル水素蓄電池 R が完成した。電池 R の高さは約 22.5 mm であった。

電池 R を電池 A と同様に評価した。その結果、内部インピーダンスは約 0.9 Ω 、放電電流 6 mA における正極利用率は 95%、放電電流 30 mA における放電容量は 25 mAh であった。この結果は、正極と電池ケースの内底面との間および負極と封口板の内面との間に、それぞれ集電板を設置することにより、実施例 1 や実施例 8 の電池に比べて、さらに優れた特性の電池が得られることを示している。

実施例 17

負極と電池ケースの内底面との間にも集電板を介在させたこと以外、実施例 15 と同様にして、電池 S を作製した。負極と電池ケースの内底面との間に介在させる集電板には、実施例 8 で用いたのと同じ集電板を用いた。

まず、封口板の内面（直径約 9 mm の円形）に、実施例 1 と同じ集電板を設置して封口板と集電板とを溶接により接合した。次いで、集電板上に正極を設置し、その上にセパレータを設置し、封口板の周縁部にガスケットを取り付けた。その後、封口板に電解液を注液し、セパレータ上に負極を設置した。その後、集電板を予め内底面（直径約 12 mm の円形）に溶接しておいた開口有底ケースを負極上から被せ、ケースの開口端部を封口板の周縁部に配されたガスケットにかしめることによって

ケースを封口した。その結果、直径約 12.5 mm のコイン形ニッケル水素蓄電池 S が完成した。電池の高さは約 2.25 mm であった。

電池 S を電池 A と同様に評価した。その結果、内部インピーダンスは約 0.9 Ω 、放電電流 6 mA における正極利用率は 95%、放電電流 30 mA における放電容量は 25 mAh であった。

実施例 18

それぞれ並列に接続した 2 枚の正極と 2 枚の負極とを用い、ケースと封口板の深さを変えたこと以外、実施例 1 と同様の電池 T を作製した。ここでは、封口板の内面に第 1 の負極を設置し、その上に第 1 のセパレータを設置した。次いで、第 1 のセパレータ上に第 1 の正極を設置し、その上に第 2 のセパレータを設置した。次いで、第 2 のセパレータ上に第 2 の負極を設置し、その上に第 3 のセパレータを設置した。そして、封口板の周縁部にガスケットを取り付けた。その後、封口板内に電解液を注液し、第 3 のセパレータ上に第 2 の正極を設置した。その後、予め集電板を内底面（直径約 12 mm の円形）に溶接しておいた開口有底ケースを第 2 の正極上から被せ、ケースの開口端部を封口板周縁部に配されたガスケットにかしめることによってケースを封口した。その結果、直径約 12.5 mm のコイン形ニッケル水素蓄電池 T が完成した。電池 T の高さは約 3.7 mm であった。正極の理論容量は、第 1 の正極と第 2 の正極との合計で 60 mAh とした。

電池 T を電池 A と同様に評価した。その結果、内部インピーダンスは約 0.6 Ω 、放電電流 6 mA における正極利用率は 98%、放電電流 30 mA における放電容量は 54 mAh であった。

一方、開口有底ケースの内底面に集電板を溶接しなかったこと以外、実施例 18 と同様の電池 U を作製し、同様に評価した。その結果、電池

Uの内部インピーダンスは約 $1.2\ \Omega$ 、放電電流 $6\ \text{mA}$ における正極利用率は 75% 、放電電流 $30\ \text{mA}$ における放電容量は $30\ \text{mAh}$ であった。

産業上の利用の可能性

以上のように、本発明によれば、充電末期および過充電時における電池の内圧上昇による寸法変化と、電解液の偏在による電気化学特性の劣化を抑制することができる。また、本発明によれば、電極とケースもしくは封口板との接触抵抗を低減することができる。また、本発明によれば、製造コストが低く、電気化学特性に優れ、内部抵抗の低いアルカリ蓄電池を供給できる。

請 求 の 範 囲

1. 〔a〕浅底の開口有底ケース、
〔b〕前記ケースの開口を塞ぐ封口板、
〔c〕前記ケースの内底面に隣接する第1電極、
〔d〕前記封口板の内面に隣接する第2電極、
〔e〕前記第1電極と前記第2電極との間に介在するセパレータ、
〔f〕アルカリ電解液、ならびに
（g1）前記ケースの内底面に接合され、かつ、前記ケースの内底面と前記第1電極との間に2次元状に分布するガス移動経路を形成する導電性集電板、および（g2）前記封口板の内面と接合され、かつ、前記封口板の内面と前記第2電極との間に2次元状に分布するガス移動経路を形成する導電性集電板よりなる群から選択される少なくとも1つの集電板〔g〕を具備するアルカリ蓄電池。
2. 前記ガス移動経路が、前記ケースの内底面全体または前記封口板の内面全体の50～100%の面積にわたり分布している請求の範囲第1項記載のアルカリ蓄電池。
3. 前記第1電極と前記ケースの内底面との距離または前記第2電極と前記封口板の内面との距離が100 μ m以上である請求の範囲第1項記載のアルカリ蓄電池。
4. 前記第1電極および前記第2電極の一方が、パンチングメタルからなる芯材を有する負極である請求の範囲第1項記載のアルカリ蓄電池。
5. 前記第1電極および前記第2電極の一方が、水素吸蔵合金または亜鉛を含む負極である請求の範囲第1項記載のアルカリ蓄電池。
6. 前記集電板〔g〕が、連通した空隙を有する導電性多孔体からなる請求の範囲第1項記載のアルカリ蓄電池。

7. 前記集電板〔g〕が、複数の突起を有する導電性シートからなる請求の範囲第1項記載のアルカリ蓄電池。

8. 前記突起を含めた前記集電板〔g〕の見かけ厚さが、100 μ m以上である請求の範囲第7項記載のアルカリ蓄電池。

9. 前記突起を含めた前記集電板〔g〕の見かけ厚さが、前記集電板に隣接する前記第1電極または前記第2電極の厚さの1/3以下である請求の範囲第7項記載のアルカリ蓄電池。

10. 前記複数の突起の先端部が、前記第1電極または前記第2電極に埋没している請求の範囲第7項記載のアルカリ蓄電池。

11. 前記第1電極または前記第2電極に埋没している前記先端部の長さが、前記突起を含めた前記集電板〔g〕の見かけ厚さの10%以上である請求の範囲第10項記載のアルカリ蓄電池。

12. 前記複数の突起を有する導電性シートが、片側または両側からの穿孔により変形した金属シートからなり、複数の孔および前記孔周囲に形成されたバリを有し、前記バリを含めた見かけ厚さが、前記金属シートの肉厚の2倍以上である請求の範囲第7項記載のアルカリ蓄電池。

13. 互いに最近接する孔が、それぞれ反対側からの穿孔により形成されており、それらの孔周囲に形成されたバリが相互に反対側を向いている請求の範囲第12項記載のアルカリ蓄電池。

14. 互いに最近接する孔の中心間距離が、0.3mm以上5mm以下である請求の範囲第12項記載のアルカリ蓄電池。

15. 穿孔により変形する前の前記金属シートが、凹凸を有する請求の範囲第12項記載のアルカリ蓄電池。

16. 〔a〕浅底の開口有底ケース、
〔b〕前記ケースの開口を塞ぐ封口板、
〔c〕前記ケースの内底面に隣接する第1電極、

〔d〕前記封口板の内面に隣接する第2電極、

〔e〕前記第1電極と前記第2電極との間に介在するセパレータ、

〔f〕アルカリ電解液、ならびに

（g1）前記ケースの内底面に接合され、かつ、前記ケースの内底面と前記第1電極との間に2次元状に分布するガス移動経路を形成する少なくとも一つの突起を有する少なくとも一つのスペーサ、および／または、

（g2）前記封口板の内面と接合され、かつ、前記封口板の内面と前記第2電極との間に2次元状に分布するガス移動経路を形成する少なくとも一つの突起を有する少なくとも一つのスペーサを具備するアルカリ蓄電池。

17. 〔a〕浅底の開口有底ケース、

〔b〕前記ケースの開口を塞ぐ封口板、

〔c〕前記ケースの内底面に隣接する第1電極、

〔d〕前記封口板の内面に隣接する第2電極、

〔e〕前記第1電極と前記第2電極との間に介在するセパレータ、

〔f〕アルカリ電解液、ならびに

（g1）前記ケースの内底面に接合され、かつ、前記ケースの内底面と前記第1電極との間に間隙を形成する導電性集電板、および（g2）前記封口板の内面と接合され、かつ、前記封口板の内面と前記第2電極との間に間隙を形成する導電性集電板よりなる群から選択される少なくとも一つの集電板〔g〕を具備するアルカリ蓄電池。

FIG. 1

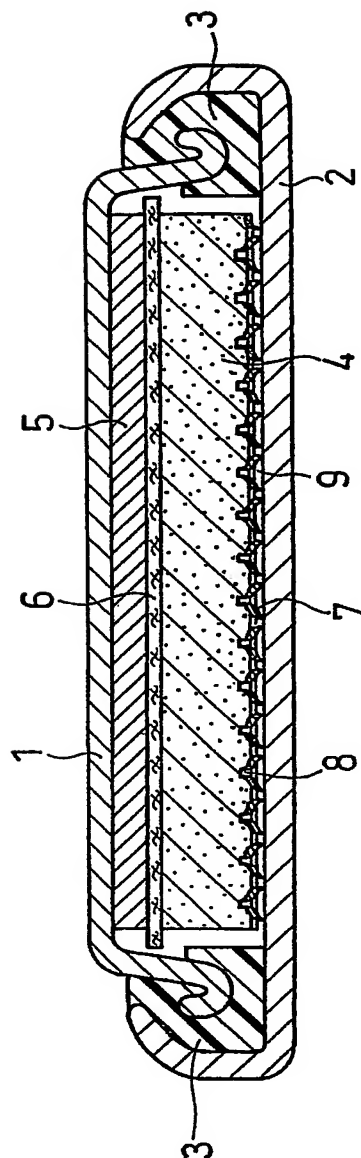


FIG. 2

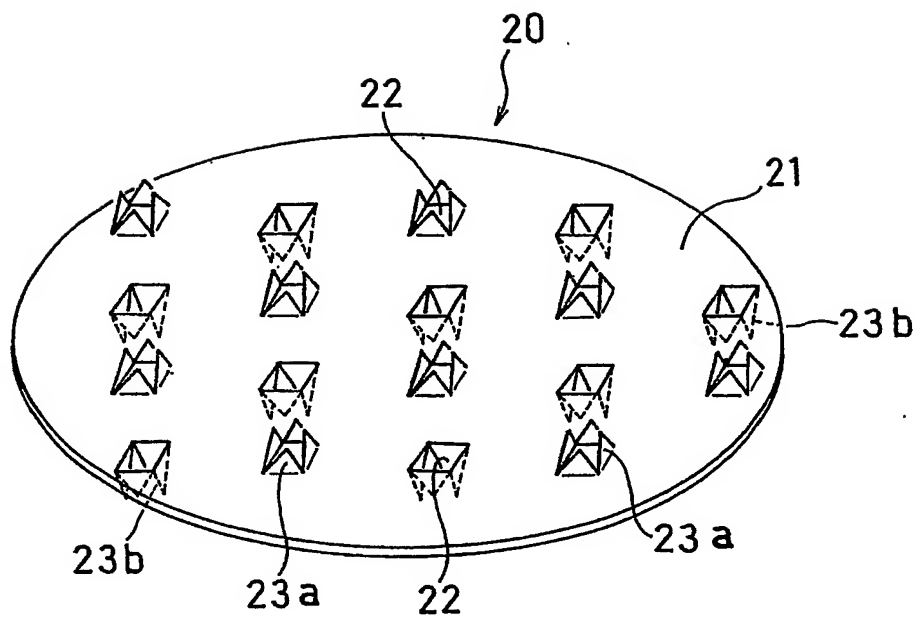


FIG. 3

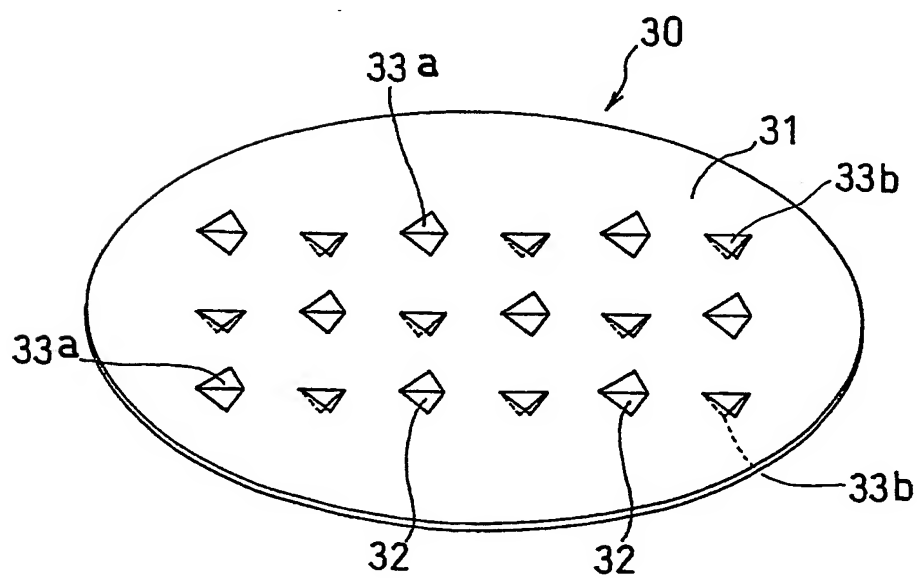
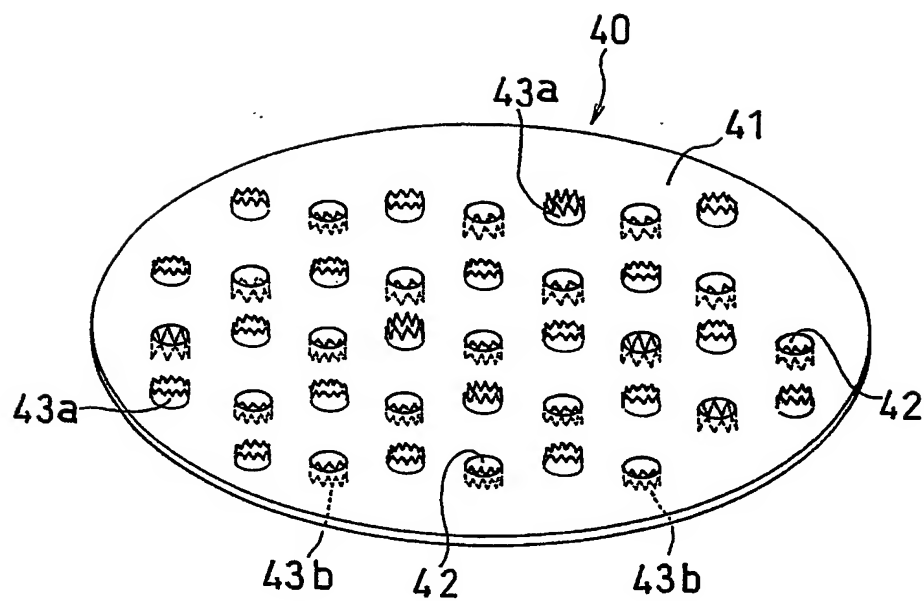
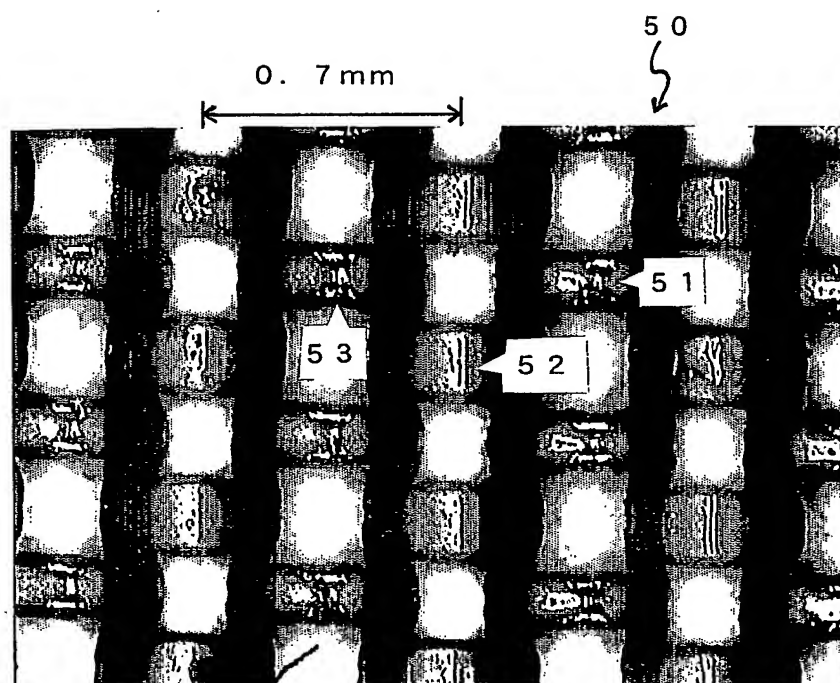


FIG. 4



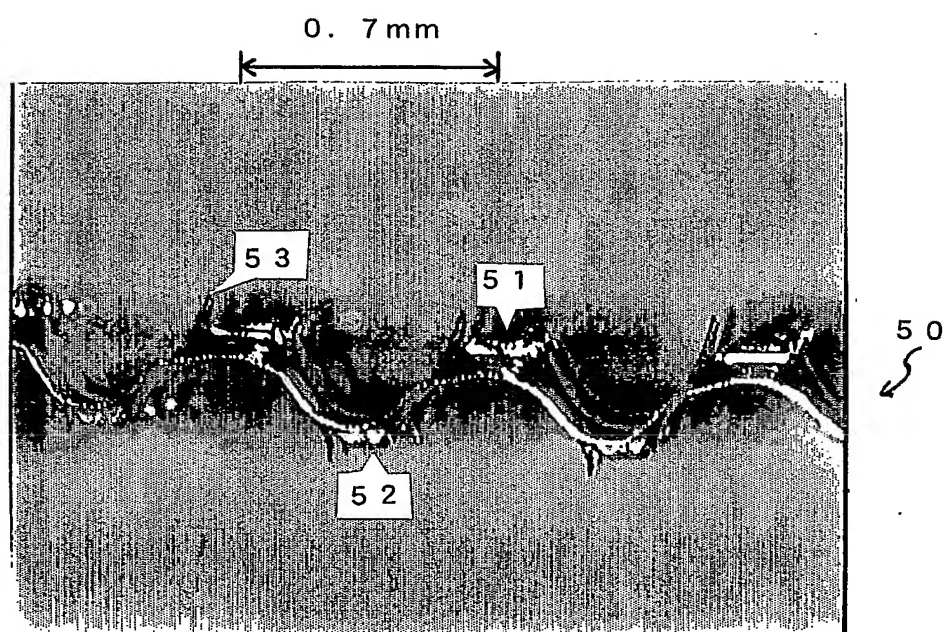
4/5

FIG. 5



5/5

FIG. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01M10/28, 10/24, 10/34, 4/70, 4/74

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M10/28, 10/24, 10/34, 4/70, 4/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 36-8018 Y1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.),	1-3, 6-9, 16, 17
Y	15 April, 1961 (15.04.61), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	4-5, 10-15
Y	JP 2002-8646 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 11 January, 2002 (11.01.02), Par. Nos. [0009] to [0015], [0055] to [0074] (Family: none)	4-5
Y	WO 99/63608 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 09 December, 1999 (09.12.99), Whole document; Figs. 1 to 2 & JP 2000-48823 A	10-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 July, 2003 (15.07.03)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04592

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 750358 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.), 27 December, 1996 (27.12.96), & JP 9-7603 A	7-15
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 76846/1973 (Laid-open No. 23617/1975) (Toshiba Ray-O-Vac Kabushiki Kaisha), 17 March, 1975 (17.03.75), (Family: none)	1-17
P,A	JP 2002-164054 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 07 June, 2002 (07.06.02), (Family: none)	7-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 10/28, 10/24, 10/34, 4/70, 4/74

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 10/28, 10/24, 10/34, 4/70, 4/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 36-8018 Y1(松下電器産業株式会社)1961.04.15, 全文, 第1~2 図(ファミリーなし)	1~3, 6~ 9, 16, 17 4~5, 10~ 15
Y	JP 2002-8646 A(松下電器産業株式会社)2002.01.11, 【0009】~ 【0015】, 【0055】~ 【0074】(ファミリーなし)	4~5
Y	WO 99/63608 A1(MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.)199 9.12.09, Whole Document, Fig.1~2 & JP 2000-48823 A	10~ 15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.07.03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4X

8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 750358 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 1996. 1 2. 27 & JP 9-7603 A	7 ~ 15
A	日本国実用新案登録出願48-76846号(日本国実用新案登録出願公開 50-23617号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録したマ イクロフィルム(東芝レイ・オ・バツク株式会社)1975. 03. 17(ファ ミリーなし)	1 ~ 17
P, A	JP 2002-164054 A(東芝電池株式会社)2002. 06. 07(ファミリーな し)	7 ~ 15

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.